

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern für Lithiumionenbatterien

Patent number: DE19713072

Publication date: 1998-10-01

Inventor: WEINGART FRANZ DR (DE); BURKHARDT UWE (DE); KESLER THOMAS (DE); BAUER STEPHAN DR (DE); BRONSTERT BERND DR (DE); HENNENBERGER FLORIAN (DE); MOEHWALD HELMUT DR (DE)

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:

- international: H01M4/04; H01M2/14; H01M10/38; B29C47/14; H01G2/10

- european: H01M4/04; H01G9/00; H01G9/02; H01G9/02C2; H01M2/16C3; H01M4/02B; H01M4/62B; H01M6/40; H01M10/40B; H01M10/40L; H01M10/40L2

Application number: DE19971013072 19970327

Priority number(s): DE19971013072 19970327

Also published as:



WO984457

EP0970526

EP0970526

Abstract of DE19713072

The invention relates to a method for producing shaped bodies, preferably for a film-like shaped body, comprising the following steps: I) compounding and melt extrusion of a mixture (I) comprising a mixture (II) containing a) 1 to 99 % of at least a pigment (III) with a primary particle size ranging from 5 nm to 20 µm, selected from the group consisting of one electrochemically inert solid (IIIa), of a compound (IIIb) capable of giving off lithium ions when charged, and a compound (IIIc), capable of receiving lithium ions when charged, and a mixture of solid (IIIa) with compounds (IIIb) or compound (IIIc), b) 5 to 99 wt. % of at least one polymer binding agent (IV), and c) 0 to 200 % of at least one softening agent (V) in relation to the overall amount of constituents a) and b), wherein the weight percentage of mixture (II) in mixture (I) ranges from 1 to 100 wt. %, and excluding mixtures (I) comprising mixture containing a copolymer consisting of vinylidene fluoride (Vdf) and hexafluoropropylene (HFP) with a HFP content ranging from 8 to 25 wt. % as a polymer binding agent (IV) and a compound as a softening agent (V) which is selected from the group consisting of dibutyl phthalate, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, tris(butoxy)ethyl phosphate, propylene carbonate, ethylene carbonate, trimethyl trimellitate and mixtures thereof.



DE 197 13 072 A 1

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 197 13 072 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
H 01 M 4/04
H 01 M 2/14
H 01 M 10/38
B 29 C 47/14
H 01 G 2/10

21 Aktenzeichen: 197 13 072.0
22 Anmeldetag: 27. 3. 97
18 Offenlegungstag: 1. 10. 98

11 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

12 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

17 Erfinder:
Bauer, Stephan, Dr., 67126 Hochdorf-Assenheim,
DE; Weingart, Franz, Dr., 69181 Leimen, DE;
Bronstert, Bernd, Dr., 67166 Otterstadt, DE;
Möhlwald, Helmut, Dr., 76855 Annweiler, DE;
Keßler, Thomas, 67105 Schifferstadt, DE;
Burkhardt, Uwe, 67468 Frankenstein, DE;
Hennenberger, Florian, 67117 Limburgerhof, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung von Formkörpern für Lithiumionenbatterien

51 Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, vorzugsweise eines folienförmigen Formkörpers, das folgende Stufe umfaßt:

1) Compoundieren und Schmelzextrudieren einer Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das enthält:

a) 1 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments III mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 µm, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem elektrochemisch inerten Feststoff IIIa, einer beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen befähigten Verbindung IIIb und einer beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen befähigten Verbindung IIIc, und einem Gemisch des Feststoffs IIIa mit der Verbindung IIIb oder der Verbindung IIIc,

b) 5 bis 99 Gew.-% mindestens eines polymeren Bindemittels IV, und

c) 1 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b), mindestens eines Weichmachers V,

wobei der Gewichtsanteil des Gemischs II an der Mischung I 1 bis 100 Gew.-% beträgt, und

wobei Mischungen I umfassend Gemische II enthaltend als polymeres Bindemittel IV ein Copolymer aus Vinylidenfluorid (VdF) und Hexafluorpropylen (HFP) mit einem Gehalt an HFP von 8 bis 25 Gew.-% und als Weichmacher V eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Dibutylphthalat, Dimethylphthalat, Diäthylphthalat, Tris(butoxy)ethylphosphat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Trimethyltrimellitat und Gemischen davon, ausgeschlossen sind.

DE 197 13 072 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von u. a. als Festelektrolyte, Separatoren und Elektroden für elektrochemische Zellen geeigneten Formkörpern, vorzugsweise von folienförmigen Formkörpern für elektrochemische Zellen durch Schmelzextrusion; Festelektrolyte, Elektroden, Separatoren, Sensoren, elektrochrome Fenster, Displays, Kondensatoren und ionenleitende Folien an sich, die jeweils einen derartigen Formkörper umfassen; sowie elektrochemische Zellen mit solchen Festelektrolyten, Separatoren und/oder Elektroden.

Elektrochemische, insbesondere wiederaufladbare Zellen sind allgemein bekannt, beispielsweise aus "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Ed., Vol. A3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, Seite 343-397. Unter diesen Zellen nehmen die Lithiumbatterien und die Lithiumionenbatterien insbesondere als Sekundärzellen aufgrund ihrer hohen spezifischen Energiespeicherdichte eine besondere Stellung ein.

Solche Zellen enthalten in der Kathode, wie u. a. in obigem Zitat aus "Ullman" beschrieben, Lithiumionen und Mangan-, Cobalt-, Vanadium- oder Nickelionen enthaltende Mischoxide, wie sie im stöchiometrisch einfachsten Fall als LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiV_2O_5 oder LiNiO_2 beschrieben werden können.

Mit Verbindungen, die Lithiumionen in ihr Gitter einbauen können, wie Graphit, reagieren diese Mischoxide reversibel unter Ausbau der Lithiumionen aus dem Kristallgitter, wobei in diesem die Metallionen wie Mangan-, Cobalt- oder Nickelionen oxidiert werden. Diese Reaktion läßt sich in einer elektrochemischen Zelle zur Stromspeicherung nutzen, indem man die Lithiumionen aufnehmende Verbindung, also das Anodenmaterial, und das lithiumhaltige Mischoxid, also das Kathodenmaterial, durch einen Elektrolyten trennt, durch welchen die Lithiumionen aus dem Mischoxid in das Anodenmaterial wandern (Ladevorgang).

Die zur reversiblen Speicherung von Lithiumionen geeigneten Verbindungen werden dabei üblicherweise auf Ableitungen mittels eines Bindemittels fixiert.

Bei der Aufladung der Zelle fließen Elektronen durch eine äußere Spannungsquelle und Lithiumkationen durch den Elektrolyten zum Anodenmaterial. Bei der Nutzung der Zelle fließen die Lithiumkationen durch den Elektrolyten, die Elektronen hingegen durch einen Nutzwiderstand vom Anodenmaterial zum Mischoxid (Kathodenmaterial).

Zur Vermeidung eines Kurzschlusses innerhalb der elektrochemischen Zelle befindet sich zwischen den beiden Elektroden eine elektrisch isolierende, für Lithiumkationen aber durchgängige Schicht, ein sogenannter Festelektrolyt oder Separator.

Festelektrolyte und Separatoren bestehen bekanntermaßen aus einem Trägermaterial, in das eine dissoziierbare, Lithiumkationen enthaltende Verbindung zur Erhöhung der Lithiumionenleitfähigkeit und üblicherweise weitere Zusatzstoffe wie Lösungsmittel inkorporiert werden.

Unter einem Festelektrolyt versteht man dabei ein Material, das entweder lösungsmittelfrei in den elektrochemischen Zellen eingesetzt werden kann, oder das im Falle der Verwendung eines Lösungsmittels dieses weitgehend physikalisch gebunden enthält.

Zur Herstellung der Festelektrolyte oder Separatoren trägt man im allgemeinen eine Lösung aus dem Trägermaterial, der Lithiumkationen enthaltenden Verbindung und gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe auf einen Träger auf, wonach man das Lösungsmittel abdampft.

Als Trägermaterial schlägt z. B. die US 5 540 741 und die US 5 478 668 ein Copolymerisat aus Vinylidendifluorid und Hexafluorpropen vor.

Für die Herstellung dieser Batteriefolien gemäß der obigen Druckschriften werden Feststoff, Weichmacher und Bindemittel dispergiert (siehe Tabelle).

| | Anode | Kathode | Separator |
|--------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|
| Feststoff | Graphit | LiMn_2O_4 | Aerosil |
| Weichmacher | Dibutylphthalat | Dibutylphthalat | Dibutylphthalat |
| Bindemittel | COPO (PVDF/HFP) | COPO (PVDF/HFP) | COPO (PVDF/HFP) |
| Lösungsmittel | Aceton | Aceton | Aceton |
| Extraktionsmittel | Diethylether | Diethylether | Diethylether |

Die Dispersion wird anschließend vergossen, und der Film wird getrocknet. Anschließend wird der Weichmacher mit Diethylether extrahiert. Das Bindemittel ist ein statistisches Copolymer aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropen (8-25%).

Das dort beschriebene Verfahren weist die folgenden Nachteile auf:

1. Verwendung von organischen Lösungsmitteln
2. Film muß getrocknet werden
3. Extraktion des Weichmachers ist erforderlich
4. Extraktionsmittel ist explosibel

5. Weichmacher wird nicht zu 100% aus der Folie extrahiert.

Ferner sind Festelektrolyte auf der Basis von Polyalkylenoxiden bekannt und z. B. in der EP-A 559 317, der EP-A 576 686, der EP-A 537 930, der EP-A 585 072 und der US 5 279 910 beschrieben. Die dort beschriebenen Polyether sind an den End- bzw. funktionellen Gruppen modifiziert, z. B. durch (Meth)acryloyl-Gruppen, und werden vor der Verwendung als Festelektrolyt durch Energiezufuhr (Wärme, Licht) vernetzt. Ferner enthalten sie im allgemeinen ein Leitsalz, z. B. LiPF_6 , zur Verbesserung ihrer Leitfähigkeit. Als Verfahren zur Herstellung der dort beschriebenen Systeme werden herkömmliche Gieß-, Laminier- und Preßverfahren beschrieben.

Die US 5 348 824 betrifft ein Verfahren zur Beschichtung einer positiven Elektrode einer Li-Batterie durch Schmelzextrusion eines festen polymeren Elektrolyts, der ein Polymer, wie darin definiert, und ein Li-Salz umfaßt. Die EP-B 145 481 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von für elektrochemische Zellen geeigneten Formkörpern, wobei ein Gemisch aus einem Leitsalz, einem organischen Polymer und einem Weichmacher in der Schmelze vermengt werden und aus der Schmelze eine Folie, z. B. durch Extrudieren, hergestellt wird. Die so erhaltenen Folien weisen in der Regel eine unzureichende elektrochemische Belastbarkeit auf.

All diesen Verfahren ist gemein, daß sie sehr aufwendig sind und/oder zu Formkörpern führen, die bzgl. der Druckfestigkeit und/oder der thermischen Stabilität nicht zufriedenstellend sind.

Demgemäß liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung derartiger Formkörper bereitzustellen, sowie diese Formkörper an sich, die bedingt durch den Herstellungsprozeß eine besondere Mikrostruktur und verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, bereitzustellen.

Bedingt durch insbesondere die Anwesenheit eines Pigments III und der hier verwendeten speziellen Verfahrensparameter, wie nachfolgend definiert, werden Formkörper erhalten, die, bei der Verwendung als Festelektrolyt, Separator oder Elektrode, verglichen mit den bislang bekannten Systemen, eine verbesserte Kurzschlußfestigkeit, eine erhöhte Druckfestigkeit, insbesondere bei erhöhten Temperaturen von oberhalb 120°C , sowie eine größere Porosität aufweisen, und darüber hinaus in der Lage sind, die Bildung von Li-Dendriten nachhaltig zu unterdrücken. Außerdem bedingt die Anwesenheit des Pigments eine verbesserte Zyklenstabilität und eine höhere Strombelastbarkeit einer elektrochemischen Zelle. Bei der Verwendung der bevorzugt eingesetzten basischen Feststoffe IIIa wird ferner die während des Betriebs einer elektrochemischen Zelle gebildete Säure abgefangen bzw. neutralisiert.

Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, vorzugsweise eines folienförmigen Formkörpers, das folgende Stufe umfaßt:

D) Compoundieren und Schmelzextrudieren einer Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das enthält:

- 1 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments III mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 μm , das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem elektrochemisch inerten Feststoff IIIa, einer beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen befähigte Verbindung IIIb und einer beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen befähigten Verbindung IIIc, und einem Gemisch des Feststoffs IIIa mit der Verbindung IIIb oder der Verbindung IIIc,
- 5 bis 99 Gew.-% mindestens eines polymeren Bindemittels IV, und
- 1 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b), mindestens eines Weichmachers V.

wobei der Gewichtsanteil des Gemisches II an der Mischung I 1 bis 100 Gew.-% beträgt, und wobei Mischungen I umfassend Gemische II enthaltend als polymeres Bindemittel IV ein Copolymer aus Vinylidenfluorid (VdF) und Hexafluorpropylen (HFP) mit einem Gehalt an HFP von 8 bis 25 Gew.-% als Weichmacher V eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Dibutylphthalat, Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Tris(butoxyethyl)-phosphat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Trimethylrinellat und Gemischen davon, ausgeschlossen sind.

Ferner betrifft sie ein Verfahren, wie oben definiert, wobei das Pigment III ein elektrochemisch inerer Feststoff IIIa ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem anorganischen Feststoff, vorzugsweise einem anorganischen basischen Feststoff, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxiden, Mischoxiden, Carbonaten, Silicaten, Sulfaten, Phosphaten, Amiden, Imiden, Nitriden und Carbiden der Elemente der I., II., III. oder IV.

Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des Periodensystems; einen Polymer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyamiden, Polyimiden; einer Feststoffdispersion enthaltend ein derartiges Polymer; und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, wobei ein Formkörper erhalten wird, der als Festelektrolyt und/oder Separator verwendet werden kann.

Beispielttaft zu nennen sind insbesondere: Oxide, wie z. B. Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder Titandioxid, Mischoxide, beispielsweise der Elemente Silicium, Calcium, Aluminium, Magnesium, Titan; Silicate, wie z. B. Leiter-, Ketten-, Schicht- und Gerüstsilicate; Sulfate, wie z. B. Alkali- und Erdalkalimetallsulfate; Carbonate, beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie z. B. Calcium-, Magnesium oder Bariumcarbonat oder Lithium-, Kalium oder Natriumcarbonat; Phosphate, beispielsweise Apatite; Amide; Imide; Nitrile; Carbide; Polymere, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyamide, Polyimide, oder andere Thermoplasten, Duromeren oder Mikrogele. Feststoffdispersionen, insbesondere solche, die die oben genannten Polymere enthalten, sowie Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Feststoffe.

Besonders geeignet sind dabei basische Feststoffe. Unter basischen Feststoffen sollen dabei solche verstanden werden, deren Gemisch mit einem flüssigen, Wasser enthaltenden Verdünnungsmittel, das selber einen pH-Wert von höchstens 7 aufweist, einen höheren pH-Wert als dieses Verdünnungsmittel aufweist.

Die Feststoffe sollten vorteilhaft in der als Elektrolyt verwendeten Flüssigkeit weitestgehend unlöslich sowie in dem Batteriemedium elektrochemisch inert sein.

Ferner betrifft sie ein Verfahren, wobei das Pigment III eine beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen befähigte Ver-

bindung IIIb ist, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus LiCoO_2 , LiNiO_2 , Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), Li_xMoO_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xMnO_3 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2.5$), $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x \leq 3.5$), Li_xVO_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xWO_3 ($0 < x \leq 1$), Li_xTiO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), Li_xRuO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 3$), $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 3.8$), $\text{Li}_x\text{V}_3\text{S}_5$ ($0 < x \leq 1.8$), $\text{Li}_x\text{Tb}_2\text{S}_3$ ($0 < x \leq 1$), Li_xFeS ($0 < x \leq 1$), Li_xFeSe ($0 < x \leq 1$), Li_xNbS_2 ($0 < x \leq 2.4$), Li_xMoS_2 ($0 < x \leq 3$), Li_xTiS_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xZrS_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xNbSe_2 ($0 < x \leq 3$), Li_xVSe_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xNiPS_2 ($0 < x \leq 1.5$), Li_xFePS_2 ($0 < x \leq 1.5$), einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, und einem Gemisch der Verbindung IIIb mit dem Feststoff IIIa, und die Mischung I zusätzlich 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch II, Leitruf enthält, wobei ein Formkörper erhalten wird, der insbesondere als Kathode verwendet werden kann.

Darüber hinaus betrifft sie ein Verfahren, wobei das Pigment III eine beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen befähigte Verbindung IIIc ist, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Lithium, einer Lithium enthaltenden Metalllegierung, micronisiertem Kohlenstoff, natürlichem und synthetischem Graphit, synthetisch graphitiertem Kohlenstoff, einer Kohlefasern, Titanoxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Titancarbonat, Molybdäncarbonat, Zinkcarbonat, einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, und einem Gemisch der Verbindung IIIc mit dem Feststoff IIIa, und die Mischung I zusätzlich bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch II, Leitruf enthält, wobei ein Formkörper erhalten wird, der insbesondere als Anode verwendet werden kann.

Besonders geeignet sind Pigmente III, die eine Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 μm , vorzugsweise 0,01 bis 10 μm und insbesondere 0,1 bis 5 μm aufweisen, wobei die angegebenen Partikelgrößen durch Elektronenmikroskopie ermittelt werden. Der Schmelzpunkt der Pigmente liegt vorzugsweise über der für die elektrochemische Zelle üblichen Betriebstemperatur, wobei sich Schmelzpunkte von über 120°C, insbesondere von über 150°C als besonders günstig erwiesen haben.

Dabei können die Pigmente bzgl. ihrer äußeren Form symmetrisch sein, d. h. ein Größenverhältnis Höhe : Breite : Länge (Aspektverhältnis) von ungefähr 1 aufweisen und als Kugeln, Granalien, annähernd runde Gebilde, aber auch in Form von beliebigen Polyedern, wie z. B. als Quader, Tetraeder, Hexaeder, Octaeder oder als Bipyramide vorliegen, oder verzerrt oder asymmetrisch sein, d. h. ein Größenverhältnis Höhe : Breite : Länge (Aspektverhältnis) von ungleich 1 aufweisen und z. B. als Nadeln, asymmetrische Tetraeder, asymmetrische Bipyramiden, asymmetrische Hexa- oder Octaeder, Plättchen, Scheiben oder als faserförmige Gebilde vorliegen. Sofern die Feststoffe als asymmetrische Teilchen vorliegen, bezieht sich die oben angegebene Obergrenze für die Primärpartikelgröße auf die jeweils kleinste Achse.

Bei der Herstellung der als Kathode oder Anode verwendbaren Formkörper wird der Leitruf, sofern vorhanden, vorzugsweise in Form eines Master-Batch zu dem Gemisch II gegeben. Bei dem Master-Batch handelt es sich um eine Zusammensetzung, die zu 20 bis 50 Gew.-% Leitruf, 5 bis 30 Gew.-% polymeres Bindemittel IV und 30 bis 75 Gew.-% Weichmacher IV enthält. Dabei wird die Menge und Zusammensetzung des Master-Batches so gewählt, daß, bezogen auf das Gemisch II die Menge des insgesamt zugegebenen Leitsalzes 20 Gew.-% nicht übersteigt. Vorzugsweise wird das Master-Batch durch Compundieren und Schmelzextrudieren der oben genannten Komponenten hergestellt.

Die Gemische II sollen erfindungsgemäß zu 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 90 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% aus einem Pigment III und zu 5 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% aus einem polymeren Bindemittel IV bestehen, wobei das polymere Bindemittel vorteilhaft ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 5000 bis 100 000 000, vorzugsweise 50 000 bis 8 000 000, aufweisen sollte.

Folgende weitere Lösungsmittel werden bei der Herstellung des Formkörpers, bzw. in der verwendeten Mischung I bzw. dem Gemisch II verwendet:

Als polymere Bindemittel IV werden thermoplastische und ionenleitende Polymere eingesetzt. Insbesondere zu nennen sind:

1) Homo-, Block- oder Copolymere IVa (Polymere IVa) erhältlich durch Polymerisation von

b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVa eines Kondensationsprodukts VI aus

a) mindestens einer Verbindung VII, die in der Lage ist mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, und

b) mindestens 1 Mol pro Mol der Verbindung VII einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VIII, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

und

b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVa einer weiteren Verbindung IX mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette.

Vorzugsweise ist das Polymer IVa erhältlich durch

b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVa eines Kondensationsprodukts VI aus

a) einem mehrwertigen Alkohol VII, welcher in der Hauptkette Kohlenstoff- und Sauerstoffatome enthält, und

b) mindestens 1 Mol pro Mol des mehrwertigen Alkohols VII einer α,β -ungesättigten Carbonsäure VIII, und

b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVa einer weiteren Verbindung IX mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette.

Als Verbindung VII, die in der Lage ist mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure VIII oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, sind prinzipiell alle Verbindung verwendbar, die dieses Kriterium erfüllen.

Vorzugsweise wird die Verbindung VII ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, der in der Hauptkette ausschließlich Kohlenstoffatome aufweist; einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, der in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Atom aufweist, das ausgewählt wird

aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Phosphor und Stickstoff; einer Silicium enthaltenden Verbindung; einem mindestens eine primäre Aminogruppe aufweisenden Amin; einem mindestens eine sekundäre Aminogruppe aufweisenden Amin; einem Aminoalkohol; einem ein- oder mehrwertigen Thiol; einer Verbindung mit mindestens einer Thiol- und mindestens einer Hydroxylgruppe; und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Unter diesen sind wiederum Verbindungen VII bevorzugt, die zwei oder mehr funktionelle Gruppen aufweisen, die mit der Carbonsäure oder Sulfonsäure reagieren können.

Bei der Verwendung von Verbindungen VII, die als funktionelle Gruppe Aminogruppen enthalten, ist es bevorzugt, solche mit sekundären Aminogruppen zu verwenden, so daß nach der Kondensation/Vernetzung entweder überhaupt keine oder nur geringe Mengen an freien NH-Gruppen in der Mischung vorhanden sind.

Im einzelnen sind als bevorzugte Verbindungen zu nennen:

ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette ausschließlich Kohlenstoffatome aufweisen, mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere 2 bis 10 alkoholischen OH-Gruppen, insbesondere zwei-, drei- und vierwertige Alkohole, vorzugsweise mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglycol, Propan-1,2- oder -1,3-diol, Butan-1,2- oder -1,3-diol, Buten-1,4- oder Butin-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Neopentylglycol, Dodecan-1,2-diol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, Hydrochinon, Novolak, Bisphenol A, wobei jedoch auch, wie aus obiger Definition hervorgeht, einwertige Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, n-, sek.- oder tert.-Butanol, usw. eingesetzt werden können; ferner können auch Polyhydroxyolene, bevorzugt solche mit zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie z. B. α,ω -Dihydroxybutadien, verwendet werden;

Polycarbonate, wie sie z. B. aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 19, S. 62-65 bekannt sind und beispielsweise durch Umsetzung zweierwertiger Alkohole mit mehrwertigen, bevorzugt zweierwertigen Polycarbonaten erhalten werden;

ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Sauerstoffatom enthalten, vorzugsweise Polyetheralkohole, wie z. B. Polymerisationsprodukte von Alkenepoxiden, beispielsweise Isobutyleneoxid, Propyleneoxid, Ethyleneoxid, 1,2-Epoxybutan, 1,2-Epoxypropan, 1,2-Epoxyhexan, Tetrahydrofuran, Styroloxid, wobei auch an den Endgruppen modifizierte Polyetheralkohole, wie z. B. mit NH_2 -Endgruppen modifizierte Polyetheralkohole vorzugsweise ein Molekulargewicht (Zahlennittel) von 100 bis 5000, weiter bevorzugt 200 bis 1000, und insbesondere 300 bis 800; derartige Verbindungen sind an sich bekannt und beispielsweise unter den Marken Plurion® oder Pluronic® (Firma BASF Aktiengesellschaft) kommerziell verfügbar;

Alkohole, wie oben definiert, in denen ein Teil oder alle Kohlenstoffatome durch Silicium ersetzt sind, wobei hier insbesondere Polysiloxane oder Alkylsiloxane oder Siloxan-Copolymere oder Gemische aus Polyetheralkoholen und Polysiloxanen, wie sie beispielsweise in der EP-B 581 296 und der EP-A 525 728 beschrieben sind, verwendet werden können, wobei bzgl. des Molekulargewichts dieser Alkohole ebenfalls das oben Gesagte gilt;

Alkohole, wie oben definiert, insbesondere Polyetheralkohole, bei denen ein Teil oder alle Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt sind, wobei bzgl. des Molekulargewichts dieser Alkohole ebenfalls das oben Gesagte gilt;

ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Phosphoratom oder mindestens ein Stickstoffatom enthalten, wie z. B. Diethanolamin, Triethanolamin, Lactone, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ableiten, wobei n eine Zahl von 1 bis 20 ist, wie z. B. ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton oder Methyl- ϵ -caprolacton;

eine Silicium enthaltende Verbindung, wie z. B. Di- oder Trichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Diphenyldichlorsilan, Dimethylvinylchlorsilan; Silanole, wie z. B. Trimethylsilanol;

ein mindestens eine primäre und/oder sekundäre Aminogruppe aufweisendes Amin, wie z. B. Butylamin, 2-Ethylhexylamin, Äthylendiamin, Hexamethyldiamin, Diethylenetriamin, Tetraethylenpentaamin, Pentaethylenhexamin, Anilin, Phenylendiamin;

Polyetherdiamine, wie z. B. 4,7-Dioxydecan-1,10-diamin, 4,11-Dioxytetradecan-1,14-diamin;

ein ein- oder mehrwertiges Thiol, wie z. B. aliphatische Thiole, wie z. B. Methanthiol, Ethanthiol, Cyclohexanthiol, Dodecanthiol; aromatische Thiole, wie z. B. Thiophenol, 4-Chlorthiophenol, 2-Mercaptonaolin;

eine Verbindung mit mindestens einer Thiol- und mindestens einer Hydroxylgruppe, wie z. B. 4-Hydroxythiophenol sowie Monothioderivate der oben definierten mehrwertigen Alkohole;

Aminoalkohole, wie z. B. Ethanolamin, N-Methyl-ethanolamin, N-Ethylethanolamin, 2-Amino-1-propanol, 2-Amino-1-phenylethanol;

Mono- oder Polyaminopolymere mit mehr als zwei aliphatisch gebundenen Hydroxylgruppen, wie z. B. Tris(hydroxymethyl)-methylamin, Glucanin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, sowie deren Gemische.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben beschriebenen Verbindungen VII eingesetzt werden.

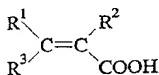
Die oben erwähnten Verbindungen VII werden erfindungsgemäß mit einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VIII, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder einem Derivat davon oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon kondensiert, wobei mindestens eine, vorzugsweise alle der freien zur Kondensation befähigten Gruppen innerhalb der Verbindungen VII mit der Verbindung VIII kondensiert werden.

Als Carbonsäure oder Sulfonsäure VIII können im Rahmen der vorliegenden Erfindung prinzipiell alle Carbon- und Sulfonsäuren, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweisen, sowie deren Derivate eingesetzt werden. Dabei umfaßt der hier verwendete Begriff "Derivate" sowohl Verbindungen, die sich von einer Carbon- oder Sulfonsäure ableiten, die an der Säurefunktion modifiziert ist, wie z. B. Ester, Säurehalogenide oder Säureanhydride, als auch Verbindungen, die sich von einer Carbon- oder Sulfonsäure ableiten, die am Kohlenstoffgerüst der Carbon- oder Sulfonsäure modifiziert ist, wie z. B. Halocarbon- oder -sulfonsäuren.

Als Verbindung VIII sind dabei insbesondere zu nennen:

α,β -ungesättigte Carbonsäuren oder β -gamma-ungesättigte Carbonsäuren oder deren Derivate.

Besonders geeignete α,β -ungesättigte Carbonsäuren sind dabei solche der Formel



in der R¹, R² und R³ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkylreste darstellen, wobei unter diesen wiederum Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind; weiterhin gut einsetzbar sind Zimtsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, oder p-Vinylbenzoesäure, sowie Derivate davon, wie z. B. Anhydride, wie z. B. Maleinsäure- oder Itaconsäureanhydrid;

Halogenide, insbesondere Chloride, wie z. B. Acryl- oder Methacrylsäurechlorid;

Ester, wie z. B. (Cyclo)alkyl(meth)acrylate mit bis zu 20 C-Atomen im Alkylrest, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl-, Lauryl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluormethyl-, Hexafluorpropyl-, Tetrafluorpropyl(meth)acrylat, Polypropylen glycol mono-(meth)acrylate, Polyethylen mono(meth)acrylate,

Poly(meth)acrylate von mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. Glycerindi(meth)acrylat, Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, Pentaerythrit-di- oder -tri(meth)acrylat, Diethylenglycol bis(mono-(2-acryloxy)ethyl)carbonat, Poly(meth)acrylate von Alkoholen, die selbst wiederum eine radikalisch polymerisierbare Gruppe aufweisen, wie z. B. Ester aus (Meth)acrylsäure und Vinyl- und/oder Allylalkohol;

Vinylester anderer aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, wie z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinylstearat, Vinylpalmitat, Vinylcrotonat, Divinylacipat, Divinylsebacat, 2-Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyltrifluoracetat;

Allylester anderer aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, wie z. B. Allylacetat, Allylpropionat, Allylbutyrat, Allylhexanoat, Allyldecanoat, Allylstearat, Allylpalmitat, Allylcrotonat, Allylsalicylat, Allyllactat, Diallyloxalat, Allylstearat, Allylsuccinat, Diallylglutarat, Diallylacidipat, Diallylpinelat, Diallylcinamat, Diallylmaleat, Diallylphthalat, Diallylisophthalat, Triallylbenzol-1,3,5-tricarboxylat, Allylfluoracetat, Allylperfluorbutyrat, Allylperfluoracryloctanoat; beta-gamma-ungesättigte Carbonsäuren und deren Derivate, wie z. B. Vinyllessigsäure, 2-Methylvinyllessigsäure, Isobutyl-3-butenat, Allyl-3-butenat, Allyl-2-hydroxy-3-butenat, Diketen; Sulfonsäuren, wie z. B. Vinylsulfonsäure, Allyl- und Methylallylsulfonsäure, sowie deren Ester und Halogenide, Benzolsulfonsäurevinylester, 4-Vinylbenzolsulfonsäureamid.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben beschriebenen Carbon- und/oder Sulfonsäuren eingesetzt werden;

Das Polymer IVa kann durch Umsetzung von 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVa eines Kondensationsprodukts VI und 0 bis 95 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVa einer Verbindung IX, erhalten werden.

2) Homo-, Block- oder Copolymer IVb (Polymere IVb), erhältlich durch Polymerisation von

b1) 5 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Polymer IVb einer zur radikalischen Polymerisation befähigten ungesättigten Verbindung X, die verschieden von der obigen Carbonsäure oder der Sulfonsäure VIII oder einem Derivat davon ist, oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

und
b2) 25 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Polymer IVb einer weiteren Verbindung IX mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette, als polymeres Bindemittel verwendet.

Als zur Herstellung des Polymers IVb verwendbare zur radikalischen Polymerisation befähigte Verbindung X sind im einzelnen folgende zu nennen:

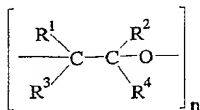
Olefinische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Ethylen, Propylen, Butylen, Isobuten, Hexen oder höhere Homologen und Vinylcyclohexan; (Meth)acrylnitril; halogenhaltige olefinische Verbindungen, wie z. B. Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylchlorid, Hexafluorpropen, Trifluorpropen, 1,2-Dichlorethylen, 1,2-Difluorethylen und Tetrafluorethylen; Vinylalkohol, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Vinylformamid;

Phosphornitrilchloride, wie z. B. Phosphordichloridnitril, Hexachlor(triphosphazene), sowie deren durch Alkoxy-, Phenoxy-, Amino- und Fluoralkoxy-Gruppen teilweise oder vollständig substituierte Derivate, d. h. Verbindungen, die zu Polyphosphazenen polymerisiert werden können; aromatische, olefinische Verbindungen, wie z. B. Styrol, α-Methylstyrol; Vinyl ether, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluormethyl-, Hexafluorpropyl- Tetrafluorpropylvinylether.

Es können selbstverständlich auch Gemische der obigen Verbindungen X eingesetzt werden, wobei dann Copolymerie entstehen, die je nach Herstellungsart die Monomeren statistisch verteilt enthalten, oder Blockcopolymerie ergeben.

Diese Verbindungen X wie auch die Kondensationsprodukte VI werden nach herkömmlicher, dem Fachmann wohl bekannter Art polymerisiert, vorzugsweise radikalisch polymerisiert, wobei bezüglich der erhaltenen Molekulargewichte das hierin nachstehend bezüglich der Verbindung IX Gesagte gilt.

Als Verbindung IX kommen in erster Linie Verbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000, vorzugsweise 5000 bis 20.000.000, insbesondere 100.000 bis 6.000.000, in Betracht, die in der Lage sind, Lithiumkationen zu solvatisieren und als Bindemittel zu fungieren. Geeignete Verbindungen IX sind beispielsweise Polyether und Copolymer, die mindestens 30 Gew.-% der folgenden Struktureinheit, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindung IX, aufweist:



wobei R¹, R², R³ und R⁴ Arylgruppen, Alkylgruppen, vorzugsweise Methylgruppen, oder Wasserstoff darstellen, gleich oder unterschiedlich sein und Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Silicium enthalten können.

Solche Verbindungen sind beispielsweise in: M. B. Armand et. al., Fast Ion Transport in Solids, Elsevier, New York, 1979, S. 131-136, oder in FR-A 7832976 beschrieben.

Die Verbindung IX kann auch aus Gemischen solcher Verbindungen bestehen.

Das Polymer IVb kann durch Umsetzung von 5 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVb einer Verbindung X und 25 bis 95 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVb einer Verbindung IX, erhalten werden;

3) Polycarbonate, wie z. B. Polyethylencarbonat, Polypropylencarbonat, Polyburadiencarbonat, Polyvinylidencarbonat.

4) Homo-, Block- und Copolymere, hergestellt aus

a) olefinischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Ethylen, Propylen, Butylen, Isobuten, Propen, Hexen oder höher homologen, Butadien, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Vinylcyclohexan;

b) aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Styrol und Methylstyrol;

c) Acrylsäure oder Methacrylsäureester, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluoromethyl-, Hexafluoropropyl-, Tetrafluoropropylacrylat bzw. -methacrylat;

d) Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Methylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Vinylacetat;

e) Vinylierer, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluoromethyl-, Hexafluoropropyl-, Tetrafluoropropylvinylether;

f) halogenhaltigen olefinischen Verbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Hexafluoropropen, Trifluoropropen, 1,2-Dichloroethen, 1,2-Difluoroethen, Tetrafluoroethen.

5) Polyurethane, beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von

a) organischen Diisocyanaten mit 6 bis 30 C-Atomen wie z. B. aliphatische nichtcyclische Diisocyanate, wie z. B. 1,5-Hexanmethylen-diisocyanat und 1,6-Hexanmethylen-diisocyanat, aliphatische cyclische Diisocyanate, wie z. B. 1,4-Cyclohexylen-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-diisocyanat und Isophorondiisocyanat oder aromatische Diisocyanate, wie z. B. Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, m-Tetramethylxyloldiisocyanat, p-Tetramethylxyloldiisocyanat, 1,5-Tetrahydronaphthylendiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat oder Gemische solcher Verbindungen, mit

b) mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. Polyesterole, Polyetherole und Diöle.

Die Polyesterole sind zweckmäßigerweise überwiegend lineare Polymere mit endständigen OH-Gruppen, bevorzugt solche mit zwei oder drei, insbesondere zwei OH-Endgruppen. Die Säurezahl der Polyesterole ist kleiner als 10 und vorzugsweise kleiner als 3. Die Polyesterole lassen sich in einfacher Weise durch Veresterung von aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 6 C-Atomen, mit Glycolen, bevorzugt Glycolen mit 2 bis 25 C-Atomen oder durch Polymerisation von Lactonen mit 3 bis 20 C-Atomen herstellen. Als Dicarbonsäuren lassen sich beispielsweise Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecansäure und vorzugsweise Adipinsäure und Bernsteinsäure einsetzen. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure oder Gemische aus diesen Dicarbonsäuren mit anderen Dicarbonsäuren, z. B. Diphenylsäure, Sebacinsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Zur Herstellung der Polyesterole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Säurederivate, wie Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für geeignete Glycole sind Diethylenglycol, 1,5-Pentandiol, 1,10-Decandiol und 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5. Vorzugsweise verwendet werden 1,2-Ethandiol, 1,3-Propanandiol, 2-Methyl-1,3-propanandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropanandiol-1,3, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 1,4-Diethanolcyclohexan und ethoxylierte oder propoxylierte Produkte des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A). Je nach den gewünschten Eigenschaften der Polyurethane können die Polyole alleine oder als Gemisch in verschiedenen Mengenverhältnissen verwendet werden.

Als Lactone für die Herstellung der Polyesterole eignen sich z. B. α,α-Dimethyl-β-propiolacton, γ-Butyrolacton und vorzugsweise ε-Caprolacton.

Die Polyetherole sind im wesentlichen lineare, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Substanzen, die Etherbindungen enthalten. Geeignete Polyetherole können leicht durch Polymerisation von cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran, oder durch Umsetzung von einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome im Alkylenrest gebunden enthalten, hergestellt werden. Als Alkylenoxide seien beispielsweise Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid genannt. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung verwendet werden. Als Startermolekül kommen beispielsweise Wasser, Glycole wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol, Amine wie Ethylendiamin, Hexamethyldiamin und 4,4'-Diamino-diphenylmethan und Aminoalkohole wie Ethanolamin in Betracht. Geeignete Polyesterole und Polyetherole sowie deren Herstellung sind beispielsweise in EP-B 416 386, geeignete Polycarbonatdiöle, vor-

zugsweise solche auf 1,6-Hexandiol-Basis, sowie deren Herstellung beispielsweise in US-A 4 131 731 beschrieben.

In Mengen bis zu 30 Gew.-% bezogen auf Gesamtmasse der Alkohole können vorteilhaft aliphatische Diöle mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie 1,2-Ethandiol, 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,10-Decandiol, 2-Methyl-1,3-propanediol, 2,2-Dimethyl-1,3-propanediol, 2-Methyl-2-butyl-1,3-propanediol, 2,2-Dimethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxyvinylsäureacrylate, Diethylenglycol, Triethylenglycol und Methylol-diethanolamin oder aromatisch-aliphatische oder aromatisch-cycloaliphatische Diöle mit 8 bis 30 C-Atomen, wobei als aromatische Strukturen heterocyclische Ringsysteme oder vorzugsweise isocyclische Ringsysteme wie Naphthalin- oder insbesondere Benzolderivate wie Bisphenol A, zweifach symmetrisch ethoxyliertes Bisphenol A, zweifach symmetrisch propoxyliertes Bisphenol A, höher ethoxylierte oder propoxylierte Bisphenol A-Derivate oder Bisphenol F-Derivate sowie Mischungen solcher Verbindungen in Betracht kommen, sowie Mischungen solcher Verbindungen.

In Mengen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmasse der Alkohole, können vorteilhaft aliphatische Triole mit 3 bis 15, vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen, wie Trimethylolpropan oder Glycerin, das Reaktionsprodukt solcher Verbindungen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid sowie Mischungen solcher Verbindungen in Betracht kommen.

Die mehrwertigen Alkohole können funktionelle Gruppen, beispielsweise neutrale Gruppen wie Siloxangruppen, basische Gruppen wie insbesondere tertiäre Aminogruppen oder saure Gruppen oder deren Salze oder Gruppen, die leicht in saure Gruppen übergehen, tragen, die über einen mehrwertigen Alkohol eingeführt werden. Vorzugsweise kann man Diolkomponenten, die solche Gruppen tragen, wie N-Methyldiethanolamin, N,N-Bis(hydroxyethyl)aminomethylphosphonsäurediester oder N,N-Bis(hydroxyethyl)-2-aminoessigsäure-(3-sulfoethyl)-ester oder Dicarbonsäuren, die solche Gruppen tragen und für die Herstellung von Polyesterolen verwendet werden können, wie 5-Sulfoisophthalsäure, verwenden.

Saure Gruppen sind besonders die Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure-, Sulfonsäure-, Carboxyl-, oder Anioniumgruppe.

Gruppen, die leicht in saure Gruppen übergehen, sind beispielsweise die Estergruppe oder Salze, vorzugsweise der Alkalimetalle wie Lithium, Natrium oder Kalium.

6) Die oben beschriebenen Polyesterole an sich, wobei dabei zu beachten ist, daß man Molekulargewichte im Bereich von 10 000 bis 2 000 000, vorzugsweise 50 000 bis 1 000 000 erhält.

7) Polyaniline, Polysiloxane und Polysphazene, insbesondere solche, wie sich bei der Beschreibung des Polymeren IVb bereits diskutiert wurden.

8) Polyetherole, wie sie z. B. bei der obigen Diskussion des Polymeren IVa als Verbindung IX oder bei der Diskussion der Polyurethane beschrieben wurden.

Als Weichmacher V können aprotische Lösungsmittel, vorzugsweise solche, die Li-Ionen solvatisieren, wie z. B. Dimethylcarbonat, Diethylecarbonat, Dipropylcarbonat, Diisopropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Oligoalkylenoxide, wie z. B. Dibutylether, Di-tert.-butylether, Dipentylether, Dihexylether, Diheptylether, Dioctylether, Dinonylether, Didecylether, Didodecylether, Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycoldiethylether, 1-tert.-Butoxy-2-methoxyethan, 1-tert.-Butoxy-2-ethoxyethan, 1,2-Dimethoxypropan, 2-Methoxyethylether, 2-Ethoxyethylether, Diethylether, Diisobutylether, Dimethylether, Dimethylenglycol-tert.-butyldimethylether, Triethylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid; Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} mit $7 < n < 50$; organische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphate und Phosphonate, wie z. B. Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tripropylphosphat, Tributylphosphat, Triisobutylphosphat, Triphenylphosphat, Trihexylphosphat, Trioctylphosphat, Tris(2-ethylhexyl)phosphat, Tridecylphosphat, Diethyl-n-butylphosphat, Tris(butoxyethyl)phosphat, Tris(2-methoxyethyl)phosphat, Tris(tetrahydrofuryl)phosphat, Tris(1H,1H,5H-octafluoropentyl)phosphat, Tris(1H,1H,1H-trifluorethyl)phosphat, Tris(2-diethylaminoethyl)phosphat, Diethylethylphosphonat, Dipropylpropylphosphonat, Dibutylbutylphosphonat, Dihexylhexylphosphonat, Dioctyloctylphosphonat, Ethyldimethylphosphonoacetat, Methyl-diethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat, Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat, Diethyl(2-oxopropyl)phosphonat, Triethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat, organische Schwefelverbindungen, wie z. B. Sulfate, Sulfonate, Sulfoxide, Sulfone und Sulfide, wie z. B. Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Glycolsulfid, Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Diethylpropylsulfon, Dibutylsulfon, Tetramethylsulfon, Methylsulfon, Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Dipropylsulfoxid, Dibutylsulfoxid, Tetramethylsulfoxid, Ethylmethansulfonat, 1,4-Butandiolbis(methansulfonat), Diethylsulfat, Dipropylsulfat, Dibutylsulfat, Dihexylsulfat, Dioctylsulfat, SO_2ClF ;

Nitrile, wie z. B. Acrylnitril; Dispergatoren, insbesondere mit Tensidstruktur; sowie deren Gemische verwendet werden.

Die Menge des Weichmachers, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments III und des polymeren Bindemittels IV beträgt 1 bis 200 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%.

Als Leitsalze können die allgemein bekannten und beispielsweise in der EP-A 96 629 beschriebenen Leitsalze verwendet werden. Dabei eignen sich insbesondere Verbindungen wie z. B. $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiClO_4$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiBF_4$ oder $LiCF_3SO_3$ sowie Mischungen solcher Verbindungen. Diese Leitsalze werden in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das erfindungsgemäße Gemisch, eingesetzt.

Gegebenenfalls können Dispergierherze zugesetzt werden, um die Dispergierung der Pigmente zu verbessern, wie beschrieben im Patent EP 940197.

Als Trägermaterial für die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper kommen die üblicherweise für Elektroden verwendeten Materialien, vorzugsweise Metalle wie Aluminium und Kupfer, in Betracht. Ebenso können temporäre Zwi-

schensträger, wie Folien, insbesondere Polyesterfolien, wie Polyethylenterephthalatfolien, verwendet werden. Solche Folien können vorteilhaft mit einer Trennschicht vorzugsweise aus Polysiloxanen versehen sein.

Ferner können die erfindungsgemäß verwendeten Mischungen nach oder während der Schmelzextrusion, vorzugsweise nach derselben, in an sich bekannter Weise vernetzt werden.

Dies geschieht beispielsweise durch Bestrahlung mit ionischer oder ionisierender Strahlung, Elektronenstrahl, vorzugsweise mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 20 und 2000 kV und einer Strahlendosis zwischen 5 und 50 Mrad. UV- oder sichtbares Licht, wobei in üblicher Weise vorteilhaft ein Initiator wie Benzildimethylketal oder 1,3,5-Trimethylbenzoyl-triphenylphosphinoxid in Mengen von insbesondere höchstens 1 Gew.-% bezogen auf das polymere Bindemittel zugegeben werden und die Vernetzung innerhalb von im allgemeinen 0,5 bis 15 Minuten vorteilhaft unter Inertgas wie Stickstoff oder Argon durchgeführt werden kann, durch thermische radikalische Polymerisation, vorzugsweise bei Temperaturen von über 60°C, wobei man vorteilhaft einen Initiator wie Azo-bis-isobutyronitril in Mengen von im allgemeinen höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% bezogen auf das polymere Bindemittel zugeben kann, durch elektrochemisch induzierte Polymerisation oder durch ionische Polymerisation erfolgen, beispielsweise durch säurekatalysierte kationische Polymerisation, wobei als Katalysator in erster Linie Säuren, vorzugsweise Lewis-säuren wie BF_3 , oder insbesondere LiBF_4 oder LiPF_6 in Betracht kommen. Lithiumionen enthaltende Katalysatoren wie LiBF_4 oder LiPF_6 können dabei vorteilhaft im Festelektrolyt oder Separator als Leitsalz verbleiben.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung einen Formkörper, vorzugsweise einen folienförmigen Formkörper, erhältlich durch ein Verfahren, das folgende Stufe umfaßt:

I) Compoundieren und Schmelzextrudieren einer Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das enthält:

- 1 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments III mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 µm, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem elektrochemisch inerten Feststoff IIIa, einer beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen Verbindung IIIb und einer beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen enthaltenden Katalysatoren wie LiBF_4 oder LiPF_6 , und einem Gemisch des Feststoffs IIIa mit der Verbindung IIIb oder der Verbindung IIIc
- 5 bis 99 Gew.-% mindestens eines polymeren Bindemittels IV, und
- 1 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b), mindestens eines Weichmachers V,

wobei Mischungen I umfassend Gemische II enthaltend als polymeres Bindemittel IV ein Copolymer aus Vinylidenfluorid (VdF) und Hexafluorpropylen (HFP) mit einem Gehalt an HFP von 8 bis 25 Gew.-%, und als Weichmacher V eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Dibutylphthalat, Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Tris(butoxyethyl)-phosphat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Trimethyltrimellitat und Gemischen davon, ausgeschlossen sind.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung einen Verbundkörper, vorzugsweise in Form einer Folie, weiter bevorzugt in Form einer Folie mit einer Gesamtdicke von 15 bis 1500 µm, insbesondere mit einer Gesamtdicke von 50 bis 500 µm, erhältlich durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

- Herstellen mindestens einer ersten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie oben definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIIb, oder einen Feststoff IIIc, wie jeweils oben definiert, enthält;
- Herstellen mindestens einer zweiten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie oben definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIIa, wie hierin definiert, enthält und frei ist von einem Feststoff IIIb oder einem Feststoff IIIc, und
- anschließendes Zusammenbringen der mindestens einen ersten Schicht mit der mindestens einen zweiten Schicht durch ein herkömmliches Beschichtungsverfahren.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Verbundkörpers, das die folgenden Stufen umfaßt:

- Herstellen mindestens einer ersten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie oben definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIIb, oder einen Feststoff IIIc, wie jeweils oben definiert, enthält;
- Herstellen mindestens einer zweiten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie oben definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIIa, wie hierin definiert, enthält und frei ist von einem Feststoff IIIb oder einem Feststoff IIIc, und
- anschließendes Zusammenbringen der mindestens einen ersten Schicht mit der mindestens einen zweiten Schicht durch ein herkömmliches Beschichtungsverfahren.

Vorzugsweise wird die mindestens eine zweite Schicht auf einem temporären Träger hergestellt. Dabei können erfindungsgemäß üblicherweise verwendete temporäre Träger, wie z. B. eine Trennfolie aus einem Polymer oder einem vorzugsweise beschichteten Papier, wie z. B. eine silikonisierte Polyesterfolie eingesetzt werden. Die Herstellung dieser zweiten Schicht ist jedoch auch auf einem permanenten Träger, wie z. B. einer Ableiterelektrode oder aber auch ganz ohne Träger möglich. Dabei kann diese Schicht entweder zusammen mit dem Träger extrudiert werden oder direkt auf diesen extrudiert werden.

Das Zusammenbringen bzw. die Herstellung der oben definierten Schichten erfolgt durch drucklose Verfahren zur Beschichtung bzw. Herstellung von Folien, wie z. B. Gießen oder Rakeln, sowie durch Verarbeitungsverfahren unter Druck, wie z. B. Extrudieren, Co-Extrudieren, Laminieren, Kaschieren, Kalandrieren oder Pressen. Gegebenenfalls kann die so

hergestellte Verbundfolie durch Strahlung, elektrochemisch oder thermisch vernetzt bzw. gehärtet werden.

Wie sich aus obigem ergibt, ist es somit ohne weiteres möglich einen Verbundkörper mit den Bestandteilen Trennfolie/Separator (zweite Schicht)/ Elektrode (erste Schicht) bereitzustellen.

Ferner ist es möglich durch doppelseitige Beschichtung einen Verbundkörper mit den Bestandteilen Anode/Separator/Kathode zur Verfügung zu stellen.

Die Befüllung derartiger Verbundkörper mit einem Elektrolyt und Leitsalz kann sowohl vor dem Zusammenbringen als auch vorzugsweise nach dem Zusammenbringen der Schichten, ggf. nach dem Kontaktieren mit geeigneten Ableitern, z. B. einer Metallfolie, und sogar nach dem Einbringen der Schichten in ein Batteriegehäuse erfolgen, wobei die spezielle mikroporöse Struktur der Schichten bei Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung, insbesondere bedingt durch die Anwesenheit des oben definierten Feststoffs im Separator und ggf. in den Elektroden, das Aufsaugen des Elektrolyten und des Leitsalzes und die Verdrängung der Luft in den Poren ermöglicht. Das Befüllen kann bei Temperaturen von 0°C bis ungefähr 100°C in Abhängigkeit von verwendeten Elektrolyt durchgeführt werden.

Die Formkörper werden durch Compoundieren und Schmelzextrudieren, vorzugsweise bei ungefähr 50 bis ungefähr 250°C, hergestellt.

Als Vorrichtungen zur Extrusion werden dabei vorzugsweise ein Plastifizier-Einschneckenextruder, wie z. B. ein Berstorff-Einwellen-Mischextruder, ein Frenkel-Mischer, ein Plastifikator oder ein Buss-Ko-Knetter, ein Zweisechneckenextruder vom gleichlaufenden oder vom gegenlaufenden Typ, wie z. B. ein Extruder mit COLOMBO-Schnecken, ein Extruder mit dichtkämmernden ZSK-Schnecken, ein Extruder mit Holo-Flite-Doppelschnecken, eine Leistritz-Kneimpumpe, ein Extruder mit Pasquetti-Doppelschnecke, ein Extruder mit Coutruder-Schnecken, ein Extruder vom Kestermann-Typ, ein Extruder mit Mapré-Doppelschnecken, eine GETECHA-Knetstrangpresse, ein Anger-Tandem-Extruder, ein Zimmermann-Jansen-Extruder, ein Zweiwellen-Durchlaufknetter, wie z. B. ein DSM-Zweiwellennischer, ein Beck-Mixtruder, ein HCM-Knetter oder ein List-Allphasen Gerät oder ein kontinuierlicher Mehrwellenextruder, wie z. B. ein Vierschnecken-Extruder oder ein Planetwalzen-Extruder, oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon verwendet.

Als besonders bevorzugte Vorrichtungen sind Ein- und Zwei-Schneckenmaschinen, wie z. B. einwellige Mischextruder (Reifenhäuser, Krauss Maffei, Berstorff), gleichlaufende oder gegenlaufende, dichtkämmernde Zweisechneckenknetter (Werner und Pfleiderer, Berstorff, APV), Mehrschneckenextruder, Buss Ko-Knetter oder gegenlaufende, nicht kämmende Knetter (Farrel, ISW) geeignet.

Schnecken und Zylinder der kontinuierlich betriebenen Extrusionsanlage ZSK 30 sind modular aufgebaut. Zur ausreichenden Plastifizierung, Dispergierung und Homogenisierung der Einzelkomponenten besteht das Verfahrensteil aus maximal 15 Zylinderzonen, entsprechend 45 Einheiten Länge pro Durchmesser. Jede Zone ist separat mit einer elektrischen Heizung ausgerüstet. Die Gehäuse werden mit Druckluft oder Wasser gekühlt.

Die Schnecke besteht aus mehreren Förder-, Plastifizier- und Mischzonen. Eine spezielle Konfiguration unterschiedlicher Knet- und Mischelemente ist zur schonenden, homogenen Dispergierung der Feststoffe, explizit der anorganischen Pigmente, im polymeren Bindemittel notwendig.

Soll der erfindungsgemäße Formkörper als Festelektrolyt in einer elektrochemischen Zelle eingesetzt werden, so sollten eine dissoziierbare, Lithiumkationen enthaltende Verbindung, ein sogenanntes Leitsalz wie oben definiert, und weitere Zusatzstoffe, wie insbesondere organische Lösungsmittel, ein sogenannter Elektrolyt, inkorporiert werden.

Diese Stoffe können teilweise oder vollständig bei der Herstellung der Schicht der Suspension beigebracht oder nach der Herstellung der Schicht in die Schicht eingebracht werden.

Als organische Elektrolyte kommen die vorsehend unter "Weichmacher V" diskutierten Verbindungen in Frage, wobei vorzugsweise die üblichen organischen Elektrolyte, bevorzugt Ester wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden.

Für elektrochemische Zellen geeignete erfindungsgemäße Festelektrolyte, Separatoren und/oder Elektroden sollten vorteilhaft eine Dicke von 5 bis 500 µm, vorzugsweise 10 bis 500 µm, weiter bevorzugt 10 bis 200 µm und insbesondere 20 bis 100 µm aufweisen.

Wie sich aus dem obigen ergibt, betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Formkörpers oder Verbundkörpers, oder eines Formkörpers bzw. Verbundkörpers, hergestellt mittels eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Festelektrolyten, eines Separators, einer Elektrode, in einem Sensor, einem elektrochromen Fenster, einem Display, einem Kondensator oder einer ionenleitenden Folie.

Ferner betrifft die Erfindung einen Separator, einen Festelektrolyten, eine Elektrode, einen Sensor, ein elektrochromes Fenster, ein Display, einen Kondensator oder eine ionenleitende Folie umfassend einen erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß hergestellten Form- oder Verbundkörper, sowie eine elektrochemische Zelle, umfassend einen Separator, Festelektrolyt oder eine Elektrode, wie oben definiert, oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon.

Diese elektrochemische Zelle kann insbesondere als Autobatterie, Gerätebatterie oder Flachbatterie verwendet werden.

BEISPIELE

Zur Veranschaulichung der prinzipiellen Abläufe innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens sind dieser Anmeldung drei Figuren beigelegt.

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung der Herstellung einer Kathodenfolie mittels eines Extruders und eines Extruders mit Seitenextruder;

Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung einer Co-Extrusion einer erfindungsgemäß verwendeten Mischung zusammen mit einer PET-Folie;

Fig. 3 zeigt eine schematische Darstellung der Herstellung einer Kathoden-(LiMn₂O₄) bzw. Anodenfolie (MCMB). Zunächst sollen die Prinzipien des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens, wie sie in Fig. 1 schematisch dargestellt sind, beispielhaft an einem gleichsinnig drehenden, dichtkämmernden Zweisechneckenknetter ZSK 30 der Fa. Werner und Pfleiderer beschrieben werden.

Der gleichsinnig drehende und dichtkännende und damit selbstreinigende Extruder besteht aus mehreren (bis zu 15) variablen monierbaren Einzelzonen, die über Heizkreisläufe temperiert werden können.

Zugabe der Komponenten:

- a) Die Polymere wurden mit dem Pigment und einem Teil des Weichmachers in einem Fluidmischer homogen verteilt. Die Zugabe erfolgte über eine Dosierwaage. Gegebenenfalls wurde der Extruder mit Stickstoff inertisiert.
- b) Der Weichmacher wurde gegebenenfalls über eine Dosierpumpe in der Aufschmelzzone des Extruders zudosiert.
- c) Der Leiruß wurde über einen Seitenextruder in der Aufschmelzphase zudosiert. Der Seitenextruder war ein Ein- oder Zweiwellextruder. Gegebenenfalls wurde eine homogene Schmelze aus Polymer, Weichmacher und Leiruß und gegebenenfalls Dispergierharz in dem Seitenextruder hergestellt und in den Hauptextruder seitlich zugefahren.

Die Folie wurde über eine Flachdüse ausgetragen und kalandriert. Gegebenenfalls wurde die Folie zwischen zwei Folien (z. B. Polyethylenterephthalat) coextrudiert (Fig. 2). Die Dicke der Batteriefolien lag zwischen 10–1000 µm.

Als Vorteile des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens sind zu nennen:

1. Lösungsmittel entfällt
2. Trocknung der Batteriefolien entfällt
3. Extraktion und Extraktionslösungsmittel entfallen
4. Folie kann ohne weitere Vorbehandlung in die Batterie eingebaut werden
5. Homogenere Verteilung der Pigmente
6. Bessere mechanische Stabilität der Filme (als über Gießtechnologie hergestellte Folie).

Beispiel 1

Herstellung einer Kathodenfolie

4.910 g LiMn_2O_4
 1.310 g Polyvinylidenfluorid-co-hexafluorpropen Kynar® 2801 (Elf Atochem)
 1.030 g Leiruß Super® P (MMM Carbon)
 2.740 g Tributylphosphat (TBP)

Aufbau des Extruders

Gleichsinnig drehender Zweiwellextruder ZSK30 mit 10 variablen heizbaren Heizzonen. In der vierten Zone war ein gleichsinnig drehender Zweiwellextruder ZSK30 mit 6 variablen heizbaren Heizzonen angebaut.

Herstellung

180 g/h eines Gemischs aus 100 Teilen Kynar® 2801 und 5 Teilen Propylencarbonat und 442 g/h Leiruß Super® P wurden in die erste Zone des Seitenextruder ZSK30 zudosiert. Weiterhin wurden 1075 g/h Propylencarbonat in die Aufschmelzzone (Zone 2) des Seitenextruders zugepumpt. Diese Schmelze wurde in die Aufschmelzzone (Zone 4) des Hauptextruder zugefahren. Außerdem wurden 2600 g einer Mischung aus 15,1 Teilen Kynar® 2801, 81,1 Teilen LiMn_2O_4 und 3,8 Teilen Propylencarbonat in die erste Zone des Hauptextruders zudosiert. Die Innentemperatur in den beiden Extrudern betrug 150°C. Über eine beheizbare Breitschlitzdüse (150°C) mit einer Spaltbreite von 5 mm wurde die Schmelze ausgetragen und zwischen zwei PET-Folien coextrudiert und anschließend kalandriert.

Die erhaltene Folie besaß folgende Eigenschaften:

Oberflächenwiderstand: 140 Ohm
 Foliendicke: 100–500 µm

Beispiel 2

Herstellung einer Anodenfolie

Zusammensetzung:
 5600 g MCMB (Osaka Gas)
 1500 g Polyvinylidenfluorid-co-hexafluorpropen Kynar® 2801 (Elf Atochem)
 400 g Leiruß Super® P (MMM Carbon)
 2500 g Tributylphosphat

Aufbau des Extruders: s. Beispiel 1

Herstellung

180 g/h einer Mischung aus 100 Teilen Kynar® 2801 und 5 Teilen Propylencarbonat und 150 g/h Leiruß Super® P wurden in die erste Zone des Seitenextruder ZSK30 zudosiert. Weiterhin wurden 841 g/h Propylencarbonat in die Auf-

schmelzzone (Zone 2) des Seitenextruders zugepumpt. Diese Schmelze wurde in die Aufschmelzzone (Zone 4) des Hauptextruders zugeführt.

Außerdem wurden 2600 g/h eines Gemischs aus 15,1 Teilen Kynar® 2801, 80,8 Teilen MCMB und 3,4 Teilen Propylencarbonat in die erste Zone des Hauptextruders zudosiert. Die Innentemperatur in den beiden Extrudern betrug 150°C.

Über eine beheizbare Breitschlitzdüse (150°C) mit einer Spaltbreite von 5 mm wurde die Schmelze ausgetragen und zwischen zwei PET-Folien coextrudiert und anschließend kalandriert.

Die erhaltene Folie besaß folgende Eigenschaften:

Oberflächenwiderstand: 80 Ohm

Folienstärke: 50-300 µm.

Die Herstellung der obigen Kathoden-/bzw. Anodenfolie ist in Fig. 3 schematisch dargestellt.

Beispiel 3

Herstellung einer Separatorfolie

3000 g Polyvinylidenfluorid-co-hexafluoropropen (Kynar® 2801,

Elf Atochem)

2000 g Aerosil® R 812 (Degussa)

5000 g Tributylphosphat

Herstellung

4500 g/h einer Mischung aus 30 Teilen Kynar® 2801, 20 Teilen Aerosil® R 812 und 50 Teilen Tributylphosphat werden in einen gleichsinnig drehenden Zweiwellextruder ZSK40 mit 10 variablen heizbaren Heizzonen zudosiert. Die Innentemperatur im Extruder beträgt 150°C. Über eine beheizbare Breitschlitzdüse mit einer Spaltbreite von 1 mm wird die Schmelze ausgetragen und zwischen zwei PET-Folien co-extrudiert und anschließend kalandriert.

Folienstärke: 20 bis 100 µm

Beispiel 4

3000 g Polymethacrylat (Luryl® PMMA G88, BASF)

2000 g Aerosil® R 812 (Degussa)

5000 g Tributylphosphat

Herstellung wie Beispiel 3

Beispiel 5

3000 g Polyacrylnitril (Dralon® T, Bayer)

2000 g Aerosil® R 812 (Degussa)

5000 g Tributylphosphat

Herstellung wie Beispiel 3

Beispiel 6

3000 g Polyethylen (Lupolen®, BASF)

2000 g Aerosil® R 812 (Degussa)

5000 g Tributylphosphat

Herstellung wie Beispiel 3

Beispiel 7

3000 g Polypropylen (Novolen®, BASF)

2000 g Aerosil® R 812 (Degussa)

5000 g Tributylphosphat

Herstellung wie Beispiel 3

Beispiel 8

3000 g Polyvinylidenfluorid-co-hexafluoropropen (Kynar® 2801, Elf Atochem)

2000 g Aerosil® R 812 (Degussa)

5000 g Dibutylcarbonat

Herstellung wie Beispiel 3

Beispiel 9

3000 g Polyvinylidenfluorid-co-hexafluoropropen (Kynar® 2801, Elf Atochem)
 1500 g Aerosil® R 812 (Degussa)
 1000 g Wollastonit (Tremmin® 8000 EST, Quarzwerke, Frochen)
 5000 g Tributylphosphat

Herstellung wie Beispiel 3

Beispiel 10

2000 g Polyvinylidenfluorid-co-hexafluoropropen (Kynar® 2801, Elf Atochem)
 1000 g Polyethylenoxid (Polyox®, Union Carbide)
 2000 g Aerosil® R 812 (Degussa)
 5000 g Dibutylcarbonat

Herstellung wie Beispiel 3

Beispiel 11

Aus der Kathodenfolie gemäß Beispiel 1, der Anodenfolie gemäß Beispiel 2 und der Separatorfolie gemäß Beispiel 3 wurde ein Verbundkörper mit folgendem Aufbau durch Laminieren bei einer Temperatur von 140°C hergestellt:

Kathodenfolie/Metallgitterfolie (Aluminium)/Kathodenfolie

Separatorfolie

Anodenfolie/Metallgitterfolie (Kupfer)/Kathodenfolie.

Der Verbundkörper wurde eine halbe Stunde in eine 1 molare Lösung von LiPF_6 in Dimethylcarbonat/Ethylencarbonat eingetaucht und anschließend in ein Flachbatteriegehäuse eingebracht. Der Verbundkörper wies eine gute Quellresistenz auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, vorzugsweise eines folienförmigen Formkörpers, das folgende Stufe umfaßt:

a) 1 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments III mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 µm, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem elektrochemisch inerten Feststoff IIIa, einer beim

Laden zur Abgabe von Lithiumionen befähigte Verbindung IIb und einer beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen befähigten Verbindung IIIc, und einem Gemisch des Feststoffs IIIa mit der Verbindung IIb oder der Verbindung IIIc,

b) 5 bis 99 Gew.-% mindestens eines polymeren Bindemittels IV, und

c) 1 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b), mindestens eines Weichmachers V,

wobei der Gewichtsanteil des Gemischs II an der Mischung I 1 bis 100 Gew.-% beträgt, und

wobei Mischungen I umfassend Gemische II enthaltend als polymeres Bindemittel IV ein Copolymer aus Vinylidenfluorid (VdF) und Hexafluorpropylen (HFP) mit einem Gehalt an HFP von 8 bis 25 (Gew.-%) und als Weichmacher V eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Dibutylphthalat, Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Tris(butoxyethyl)phosphat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Trimethyltrimellitat und Gemischen davon, ausgeschlossen sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Pigment III ein Feststoff IIIa ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem anorganischen Feststoff, vorzugsweise einem anorganischen basischen Feststoff, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxiden, Mischoxiden, Silicaten, Sulfaten, Carbonaten, Phosphaten, Niuriden, Amidinen, Imiden und Carbiden der Elemente der I., II., III. oder IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des Periodensystems; einem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid; Polyamiden; Polyimiden; und einer Feststoffdispersion enthaltend ein derartiges Polymer; und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Pigment III eine beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen befähigte Verbindung IIb ist, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus LiCoO_2 , LiNiO_2 , Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), Li_xMnO_4 ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x \leq 3.5$), Li_xVO_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xWO_3 ($0 < x \leq 1$), Li_xTiO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), Li_xRuO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 3$), $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_4$ ($0 < x \leq 3.8$), $\text{Li}_x\text{V}_3\text{S}_5$ ($0 < x \leq 1.8$), $\text{Li}_x\text{Ta}_2\text{S}_2$ ($0 < x \leq 1$), Li_xFeS ($0 < x \leq 1$), Li_xFeS_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xNbS_2 ($0 < x \leq 2.4$), Li_xMoS_2 ($0 < x \leq 3$), Li_xTiS_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xZrS_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xNbSe_2 ($0 < x \leq 3$), Li_xVSe_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xNiPS_2 ($0 < x \leq 1.5$), Li_xFePS_2 ($0 < x \leq 1.5$), einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, und einem Gemisch der Verbindung IIb mit dem Feststoff IIIa; und die Mischung I zusätzlich 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch II, Leitrühr enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Pigment III eine beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen be-

fähige Verbindung IIIc ist, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Lithium, einer Lithium enthaltenden Metallegierung, micronisiertem Kohlenstoffruß, natürlichem und synthetischem Graphit, synthetisch graphitiertem Kohlestaub, einer Kohlefaser, Titanoxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Titancarboxat, Molybdäncarbonat, Zinkcarbonat, einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, und einem Gemisch der Verbindung IIIc mit dem Feststoff IIIa; und die Mischung I zusätzlich bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch II, Leitrüß enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Mischung I während oder nach der Schmelzextrusion vernetzt wird.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Gemisch in einer Vorrichtung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem Plastifizier-Einschneckenextruder, einem Zweisechneckenextruder vom gleichlaufenden Typ, einem Zweisechneckenextruder vom gegenlaufenden Typ, einem Zweiwellen-Durchlaufknetter und einem kontinuierlichen Mehrwellenextruder und einer Kombination aus zwei oder mehr davon schmelzextrudiert wird.

7. Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers, das die folgenden Stufen umfaßt:

(I) Herstellen mindestens einer ersten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie in Anspruch 1 definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIb, oder einen Feststoff IIc, wie in Anspruch 3 bzw. 4 definiert, enthält;

(II) Herstellen mindestens einer zweiten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie in Anspruch 1 definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIIa, wie in Anspruch 2 definiert, enthält und frei ist von einem Feststoff IIb oder einem Feststoff IIc, und

(III) anschließendes Zusammenbringen der mindestens einen ersten Schicht mit der mindestens einen zweiten Schicht durch ein herkömmliches Beschichtungsverfahren.

8. Formkörper, vorzugsweise folienförmiger Formkörper, erhältlich durch ein Verfahren, das folgende Stufe umfaßt:

I) Compoundieren und Schmelzextrudieren einer Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das enthält:

a) 1 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments III mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 µm, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem elektrochemisch inerten Feststoff IIIa, einer beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen Verbindung IIb und einer beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen befähigten Verbindung IIIc, und einem Gemisch des Feststoffs IIIa mit der Verbindung IIb oder der Verbindung IIIc

b) 5 bis 99 Gew.-% mindestens eines polymeren Bindemittels IV, und

c) 1 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b), mindestens eines Weichmachers V,

wobei der Gewichtsanteil des Gemischs II an der Mischung I 1 bis 100 Gew.-% beträgt, und

wobei Mischungen I umfassend Gemische II enthaltend als polymeres Bindemittel IV ein Copolymer aus Vinylidenfluorid (VdF) und Hexafluorpropylen (HFP) mit einem Gehalt an HFP von 8 bis 25 Gew.-%, und als Weichmacher V eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Dibutylphthalat, Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Tris(butoxyethyl)phosphat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Trimethyltrimellitat und Gemischen davon, ausgeschlossen sind.

9. Verbundkörper, erhältlich durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

(I) Herstellen mindestens einer ersten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie in Anspruch 1 definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIb, oder einen Feststoff IIc, wie in Anspruch 3 bzw. 4 definiert, enthält;

(II) Herstellen mindestens einer zweiten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie in Anspruch 1 definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIIa, wie in Anspruch 2 definiert, enthält und frei ist von einem Feststoff IIb oder einem Feststoff IIc, und

(III) anschließendes Zusammenbringen der mindestens einen ersten Schicht mit der mindestens einen zweiten Schicht durch ein herkömmliches Beschichtungsverfahren.

10. Verwendung eines Formkörpers gemäß Anspruch 8 oder eines Formkörpers, hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder eines Verbundkörpers gemäß Anspruch 9 oder eines Verbundkörpers hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß Anspruch 7 zur Herstellung eines Festelektrolyten, eines Separators, einer Elektrode, in einem Sensor, einem elektrochromen Fenster, einem Display, einem Kondensator oder einer ionenleitenden Folie.

11. Separator, Festelektrolyt, Elektrode, Sensor, elektrochromes Fenster, Display, Kondensator oder ionenleitende Folie umfassend einen Formkörper gemäß Anspruch 7 oder einen Formkörper, hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder einen Verbundkörper gemäß Anspruch 9 oder einen Verbundkörper hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß Anspruch 8.

12. Elektrochemische Zelle, umfassend einen Separator, Festelektrolyt oder eine Elektrode gemäß Anspruch 11 oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon.

13. Verwendung der elektrochemischen Zelle gemäß Anspruch 12 als Autobatterie, Gerätebatterie oder Flachbatterie.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

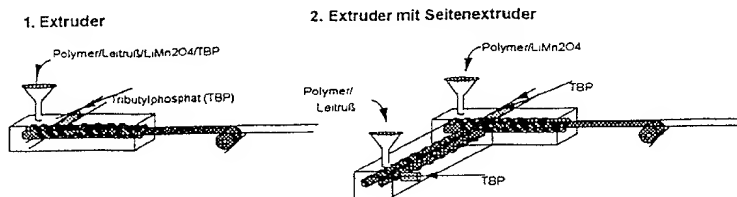


Fig. 1: Schematische Darstellung der Herstellung einer Kathodenfolie

Herstellung von Schichten < 100

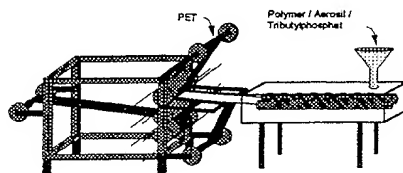


Fig. 2: Schematische Darstellung einer Coextrusion

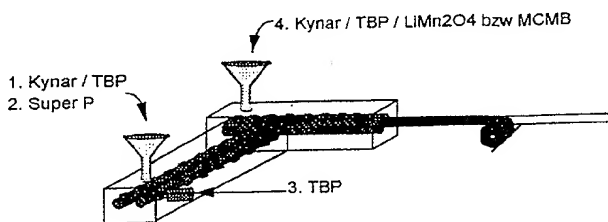


Fig. 3: Schematische Darstellung der oben beschriebenen
Kathoden- bzw. Anodenfolien-Extrusion